

⑫ 公開特許公報(A)

平1-183401

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)7月21日

C 01 B 3/24
C 10 K 1/348518-4G
6926-4H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑬ 発明の名称 燃料改質装置

⑭ 特 願 昭63-4533

⑮ 出 願 昭63(1988)1月12日

⑯ 発 明 者 芋 畑 勲 茨城県土浦市神立町603番地 株式会社日立製作所土浦工場内

⑰ 発 明 者 天 野 義 明 茨城県土浦市神立町603番地 株式会社日立製作所土浦工場内

⑱ 発 明 者 半 澤 晨 夫 茨城県土浦市神立町603番地 株式会社日立製作所土浦工場内

⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑳ 代 理 人 弁理士 鶴 沼 辰 之

明 細 書

1. 発明の名称

燃料改質装置

2. 特許請求の範囲

(1) 改質触媒が充填されてなる第1のガス流通路と、該流通路に原料ガスを供給する原料ガス供給手段と、前記第1のガス流通路内の原料ガスに熱量を付与する伝熱手段と、前記第1のガス流通路内の原料ガスが改質された改質ガスを取り出す取り出し手段とを備えてなる燃料改質装置において、前記第1のガス流通路に隣接されて設けられ、内部にCO転化触媒が充填されてなる第2のガス流通路と、前記第1のガス流通路から出たガスが当該第2のガス流通路に導くための改質ガス導入部とが設けられていることを特徴とする燃料改質装置。

(2) 特許請求の範囲第1項において、前記第1のガス流通路と第2のガス流通路とは、二重管構造とから構成され、当該二重管の内部にCO転化触媒が充填されてなることを特徴とする燃料改質

装置。

(3) 特許請求の範囲第1項または第2項において、前記第2のガス流通路の前記改質ガス導入部側先端部に、伝熱粒子が充填されてなることを特徴とする燃料改質装置。

(4) 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項において、前記ガス流通路がらせん状に形成されてなることを特徴とする燃料改質装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アルコール類や炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素を生成する燃料改質装置に係わり、特に、燃料電池システム及び水素製造装置に好適な燃料改質装置に関する。

(従来の技術)

従来の燃料改質装置は、特開60-264302号に示される如く、反応部には円筒状の反応管を使用し、改質触媒は、反応管内部に充填されていた。さらに、改質触媒を効率良く加熱するために、反応管内部にはスパーサが設けられ、環状触

媒層とすることで伝熱特性の改善を図っていた。
また、反応管を加熱するための伝熱部では、熱源となる燃焼ガスを発生するバーナ燃焼室と燃焼ガスからの熱伝達を促進するため、燃焼ガス流路に伝熱粒子が充填された伝熱層とすることや、燃焼ガスの温度低下に合わせて流路を狭くすることにより伝熱効率の向上を図っていた。

また、特開昭59-217605号に示される如く、中央部にCO転化触媒層が新しく設けられている従来例も存在する。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記従来技術による反応管タイプの改質装置では、構造が比較的簡単であり、改質効率もある程度確保出来るため、小型化を指向する燃料電池等に使用されている。しかし、高効率化を図るうえで、構造が複雑になる等の問題点がある為、あまり改善がなされておらず、現在以上の小型・コンパクト化への対応は困難であった。

本発明の目的は、改質反応の高効率化が可能で、さらに小型・コンパクトな燃料改質装置を提供す

ることにある。

〔問題点を解決するための手段〕

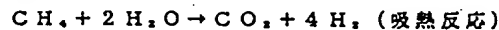
上記目的を達成するために本発明は、改質触媒が充填されてなる第1のガス流路と、該流路に原料ガスを供給する原料ガス供給手段と、前記第1のガス流路内の原料ガスに熱量を付与する伝熱手段と、前記第1のガス流路内の原料ガスが改質された改質ガスを取り出す取り出し手段とを備えてなる燃料改質装置において、前記第1のガス流路に隣接されて設けられ、内部にCO転化触媒が充填されてなる第2のガス流路と、前記第1のガス流路から出たガスが当該第2のガス流路に導くための改質ガス導入部とが設けられていることを特徴とする燃料改質装置である。

〔作用〕

上記本発明によれば、改質触媒が充填された第1のガス流路と、CO転化触媒が充填された第2のガス流路とが隣接されて設けられているため、CO転化反応により発生する熱を第1の通路内に充填された改質触媒層の改質反応熱として利

用することが出来る。

改質反応は次式により示される。



但し、800℃に於ける平衡反応では約15%のCOが発生する。

次に、CO転化反応は次式により示される。



CO転化触媒層を流れる改質ガスは徐々に反応を進めながら発熱及び顕熱を改質触媒層に与えており、かつ、改質触媒層は、充填層となっているため、より熱伝達が促進され、伝熱面積の縮減が可能となり高効率で小型・コンパクトな燃料改質装置を提供出来る。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を添付図面に基づいて説明する。

第1図は本発明の一実施例の構成を示した縦断面図である。第1図において、外管1と内管3とからなる2重管が複数配置されている。外管1と内管3の間に環状部には、改質触媒2が充填され

て、改質触媒層14が構成されている。前記内管3の内側にはCO転化触媒4が充填されたCO転化触媒層15が設けられている。燃焼ガス流路となる前記外管1と内管3の内側には、断熱材6が設けられている。この断熱材6と前記外管1との間には伝熱促進を図るため耐熱性のアルミナ球を利用した伝熱粒子13が充填された加熱層16が設けられ、伝熱効率を高めている。熱源として必要な熱量を発生させるため、下部に燃焼装置12が備えられている。燃焼装置としては、一般的にはバーナが用いられているが、燃焼触媒を用いた触媒燃焼方式としても良い。

改質用の原料は、原料入口7を通して前記改質触媒層14に供給される。前記改質触媒層14に供給された原料は、改質反応を始め徐々に水素富化ガスに改質される。改質反応は吸熱反応であるため、前記CO転化触媒層15を流れる改質ガス及び前記加熱層16を流れる燃焼ガスより吸熱が行なわれる。次に、改質反応の終了した改質ガスは、前記CO転化触媒層15へ供給され、徐々に

CO転化反応を行い、改質ガス出口8より導き出される。改質ガスは、改質反応中のガスである反応ガスより常に温度が高く、また、CO転化反応は発熱反応であり、より多くの熱を前記改質触媒層14へ供給できる。この時、改質ガスから反応ガスへ移動する熱量をQとすれば

$$Q = K A \Delta T \quad \dots \dots (1)$$

K : 熱通過率

A : 伝熱面積

ΔT : 温度差 で表わされる。

ここでAを一定と考えれば、CO転化反応により改質ガス温度が高くなるので ΔT 、Kが共に大きくなり、従ってQが大きくなる。従来のCO転化触媒の設けられていない改質装置に対する本発明の燃料改質装置のQは約1.2倍となり、燃焼量を減らすことが出来、高効率化を達成出来る。また、Qを一定と考えればAを小さくすることが出来る。従来技術の反応管長さに対する本発明の反応管長さは約0.9倍となり改質装置の小型化が達成される。従って、小型・コンパクト化に合っ

た。

改質触媒層14に入った原料は反応率26、27に示す様急激に反応を始めるため、反応ガス温度22、23は急激に温度低下を伴う。上記本発明の一実施例装置における反応ガス温度22が従来装置の反応ガス温度23に較べて高いのは、本発明装置の燃焼ガス温度20及び改質ガス温度24が従来装置の燃焼ガス温度21及び改質ガス温度25に比較して高く、熱伝達が良いためである。反応ガス温度22、23は徐々に上昇し、反応平衡温度29に達する。この場合、本発明装置の反応管長さは従来装置の反応管長さに対して1割短くても良い。改質反応終了後の改質ガスは反応ガスに熱を供給するため、徐々に温度低下する。本発明装置の改質ガス温度24は、CO転化反応による発熱のため従来装置の改質ガス温度25に較べ温度降下が少ない。燃焼ガス温度の温度降下が小さいことも、CO転化反応における発熱を有効利用していることを意味する。

本発明装置によれば、全体的に温度レベルが高

た改質装置の選択が可能となる。

一方、燃料は燃料入口9を通過して前記燃焼装置12に供給され、空気入口10を通過して供給された空気により燃焼する。燃焼ガスは前記加熱層16を通り、前記改質触媒層14に熱を供給して燃焼ガス出口11より導き出される。

上記本実施例において、改質触媒としては、例えば、Ni系のものが用いられる。また、CO転化触媒としては、Fe-Cr系のものを用いることができる。

上記本実施例においては、二重管構造となっており、CO転化触媒層の回りに改質触媒層が隣接して配置されているために、熱効率がさらに向上する。なお、二重管の内管と外管との間の隔壁は、波形、フィン状であっても良い。

第2図には、第1図に示した本発明の実施例及び従来のCO転化触媒が設けられていない改質装置の温度分布及び反応率の分布を表すグラフを示す。比較の為、反応管先端部の燃焼温度30、原料入口温度28及び反応平衡温度29を同一とし

くなり、改質反応が促進されることとなる。さらに、前記内管3内側に前記CO転化触媒4を充填したことにより燃料改質装置出口改質ガスのCO濃度を下げることが出来、CO転化装置（以下シフトコンバータと言う）内のCO転化触媒量の削減が可能となり、シフトコンバータの小型化を達成出来るうえ、例えば、燃料電池発電システムに利用された場合、システム全体の小型化も可能となる。

第3図にCO転化触媒4の耐熱温度が低い場合の本発明の他の実施例の縦断面構成図を示す。

原料ガス入口7から供給された原料は、改質触媒層14に運かれ改質反応を行う。改質反応に要する熱量は加熱層16を流れる燃焼ガス及び内管3内側を流れる改質ガスによって与えられる。前記内管3内側の先端部には伝熱粒子13Aが充填されており、前記伝熱粒子13Aの上にはCO転化触媒4が充填されている。前記充填粒子13Aの充填層高さはCO転化触媒4の耐熱温度により決まる。すなわち、CO転化触媒の耐熱温度が低

い場合は、伝熱粒子の充填層高さを大きくする。現在のところ、CO転化触媒の耐熱温度は、ほぼ600℃であり、伝熱粒子13Aが充填された部分は、温度が高い(約800℃)ため、CO→CO₂の反応が進みにくい。このため、CO転化触媒ではなく伝熱粒子13Aが充填されている。改質反応の終了した改質ガスは、前記内管3内側の伝熱粒子層13Aを通りCO転化触媒4で反応し、改質ガス出口8より導き出される。前記第1の実施例と比較して、CO転化触媒量は少ないが、反応量は触媒層出口温度により決められるので、本実施例のCO転化触媒層15での発熱量も先の実施例と本質的には同じとなる。

本発明の他の実施例の斜視図を第4図に示す。さらに、第5図に本実施例装置の縦断面図、第6図にその横断面図を示す。

外筒31と内筒32との間に偶数個のらせん板18を配置し、前記外筒31、前記内筒32及び前記らせん板18により形成されるらせん状の空間部分に改質触媒2を一空間おきに充填し、改質

8より取り出される。一方、反応ガスの加熱源となる高温ガスは、前記加熱層16の燃料・空気入口に充填した前記燃焼触媒19で燃料を燃やすことにより得られる。発生した高温燃焼ガスは、前記加熱層16を通ることにより前記らせん板18を介して前記改質触媒層14に熱を与える。これは、前記伝熱粒子13の存在により、対流、伝導・輻射の伝熱係数が有効に作用して行なわれる。前記改質触媒層14を加熱した高温ガスは温度で降下し、排ガスとして、排気管より排気される。本実施例ではCO転化反応による発熱を有効に利用出来るので燃料の削減が可能となり、構造上デッドスペースが無くなり、大幅な小型化が達成出来、体積は約1/4とすることが可能となる。また、改質触媒は、らせん状に保持されるため、触媒自体の重量による破壊を防止できる。

(発明の効果)

以上説明したように本発明によれば、改質触媒が充填された第1のガス流通路と、CO転化触媒が充填された第2のガス流通路とが隣接されて設

触媒層14を形成する。前記改質触媒層14の両側には、高温ガス流路となる加熱層16を隣接しており、この加熱層16には高温ガスから前記改質触媒層14への伝熱促進を図るため伝熱粒子13が充填されている。また、熱源として必要な熱量を発生させるため、前記加熱層16の燃料・空気入口に燃焼触媒19を充填している。前記改質触媒2、前記燃焼触媒19及び前記伝熱粒子13は、セラミック製のハニカム状支持板により固定している。前記内筒32の内側にはCO転化触媒が充填され、CO転化触媒層15と成る。原料は原料入口7を通して前記改質触媒層14に供給される。前記改質触媒層14に入った原料は、前記らせん板18を介して前記加熱層16を通過する高温ガス及び前記内筒32を介して改質ガスから熱を受け、改質反応の進行と共に水素富化な改質ガスとなる。生成した改質ガスは前記内筒32に集められCO転化触媒層15に供給され、反応ガスに熱を奪われることによりCO転化反応が促進され、COの少ない改質ガスとなり改質ガス出口

けられているため、温度差による伝熱に加えて、CO→CO₂転化反応による発熱を利用して改質反応を行うことができる。したがって、熱伝達の向上によりその分装置の小型・コンパクト化が達成でき、かつ、熱効率が向上し燃料の消費量を低減できる。

4. 図面の簡単な説明

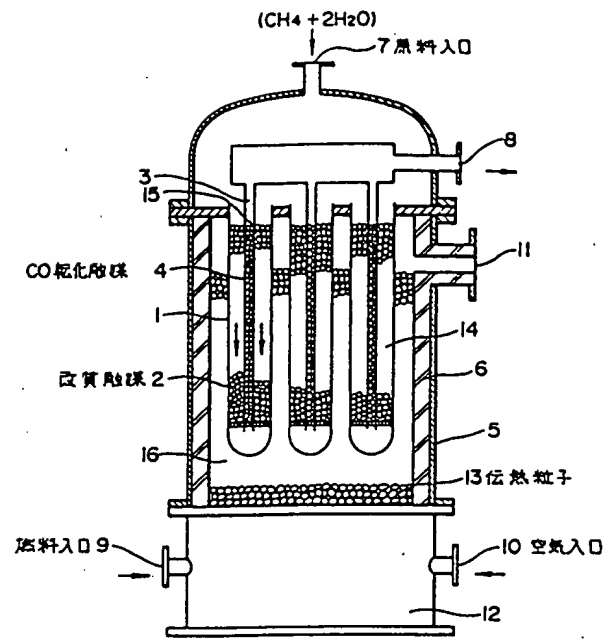
第1図は本発明の実施装置の縦断面図構成図、第2図は、改質装置の温度分布及び反応率の比較のグラフ、第3図または第4図は本発明の他の実施例の構成を示す一部透視斜視図、第5図は第4図の実施例装置の縦断面構成図、第6図は第4図の実施例装置の横断面構成図である。

- 1…外管、2…改質触媒、3…内管、
- 4…CO転化触媒、5…胴、6…原料入口、
- 8…改質ガス、9…燃料入口、10…空気入口、
- 11…燃焼ガス出口、12…燃焼装置、
- 13…伝熱粒子、14…改質触媒層、
- 15…CO転化触媒層、16…加熱層、
- 17…燃料・空気入口、18…らせん板、

- 19…燃焼触媒、
 20…本発明による燃焼ガス温度、
 21…従来技術による燃焼ガス温度、
 22…本発明による反応ガス温度、
 23…従来技術による反応ガス温度、
 24…本発明による改質ガス温度、
 25…従来技術による改質ガス温度、
 26…本発明による反応率、
 27…従来技術による反応率、
 28…原料入口温度、29…反応平衡温度、
 30…燃焼温度、31…外筒、32…内筒。

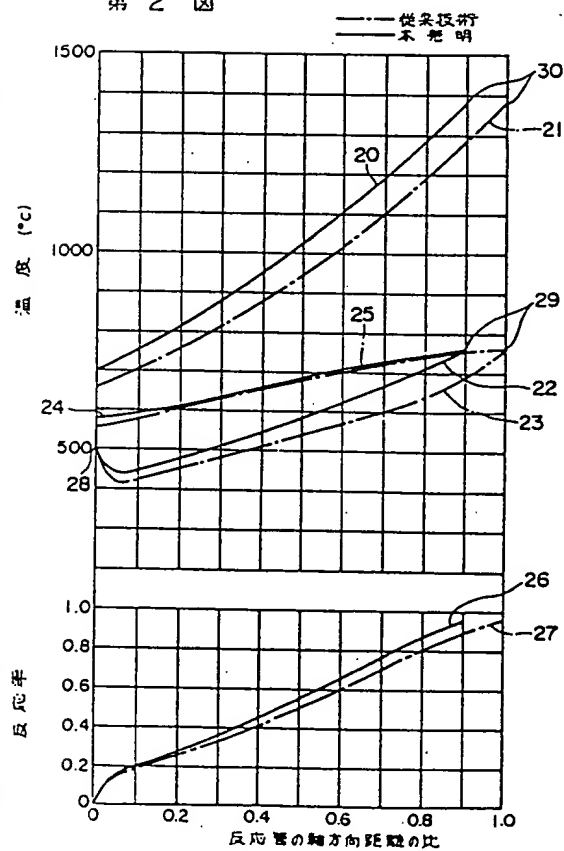
代理人 鶴沼辰之

第1図

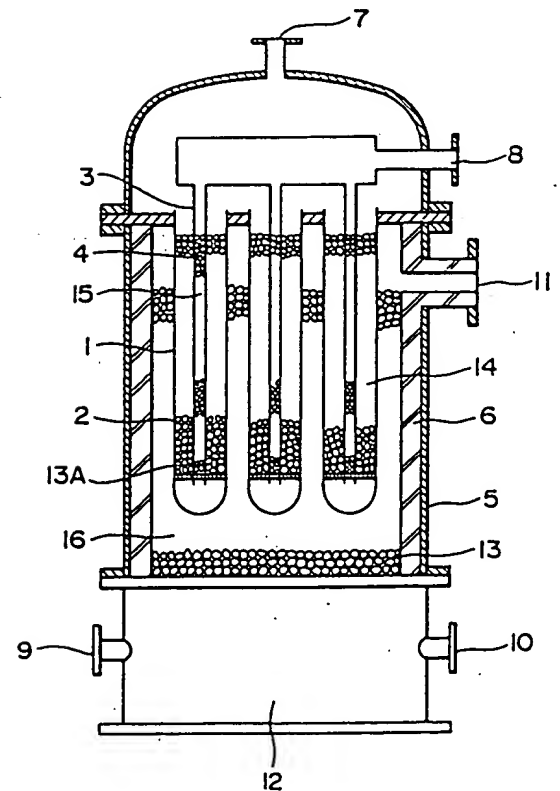


- 1…外筒
 2…改質触媒
 3…内筒
 4…CO乾化触媒
 12…燃焼装置
 13…伝熱粒子
 14…改質触媒層
 15…CO乾化触媒層
 16…加熱層

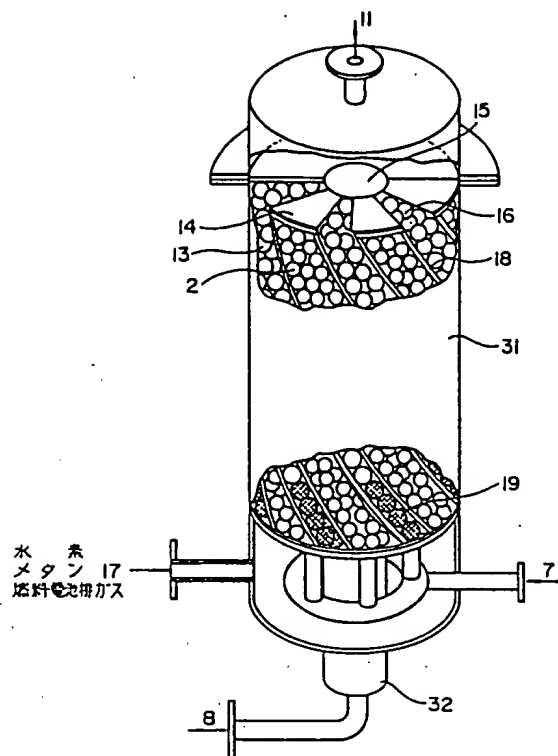
第2図



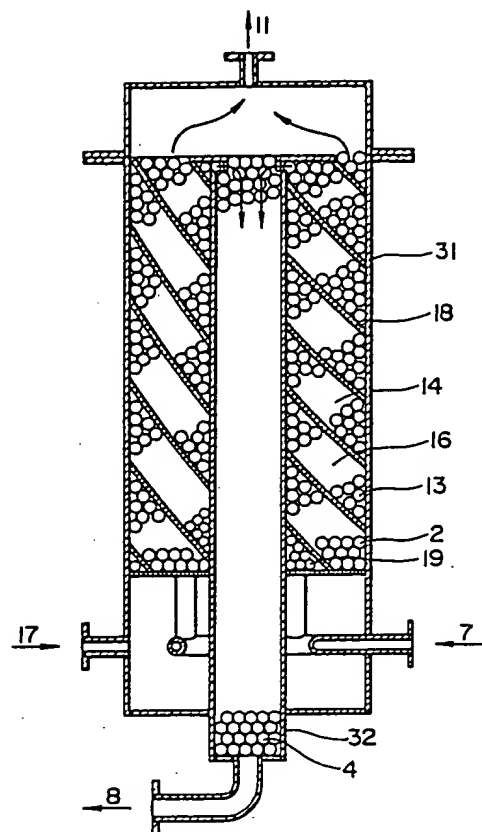
第3図



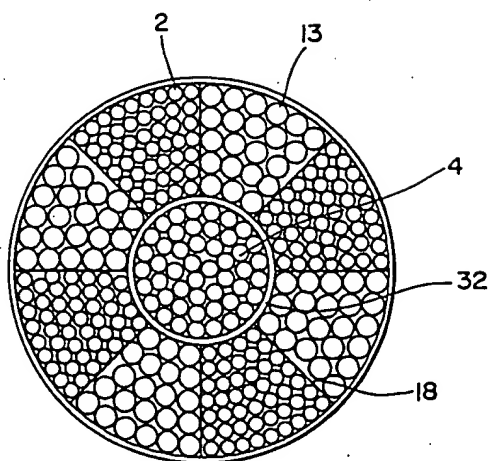
第 4 図



第 5 図



第 6 図



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox